



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 731 495 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
11.09.1996 Patentblatt 1996/37

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01L 21/302, B08B 3/04

(21) Anmeldenummer: 95108823.6

(22) Anmeldetag: 08.06.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: 10.03.1995 DE 19508577

(71) Anmelder: ASTEC Halbleitertechnologie GmbH  
D-95490 Mistelgau (DE)

(72) Erfinder:  
• Kaltenbach, Konrad  
D-78120 Furtwangen (DE)

• Stadler, Maximilian Dr.  
D-84533 Heimling (DE)

(74) Vertreter: Patentanwälte  
Westphal, Buchner, Mussgnug  
Neunert, Göhring  
Waldstrasse 33  
78048 Villingen-Schwenningen (DE)

### (54) Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Siliziumscheiben

(57) Verfahren zum Reinigen von Siliziumscheiben, bei welchem die Siliziumscheiben in ein Bad gebracht werden, das als Reinigungsflüssigkeit aus einer mit einem O<sub>3</sub>-Gasstrom (Ozon) durchströmten wässrigen HF-Lösung besteht, wobei die HF-Konzentration 0,01 bis 50 %ig ist und 10<sup>-6</sup> bis 10 % eines Tensides zugegeben werden.

EP 0 731 495 A2

## **Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Siliziumscheiben sowie eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

5 Aus dem Artikel "Native Oxide Growth and Organic Impurity Removal on Si Surface with Ozone-Injected Ultrapure  
Water" von T. Ohmi u. a. in J. Electrochem. Soc., Band 140, Nr. 3, März 1993, ist eine Verbesserung (nachfolgend  
10 Ohmi-Verfahren genannt) des sogenannten RCA-Verfahrens für Siliziumscheiben bekannt. Da bei der Herstellung von  
Siliziumscheiben (wafers) für die Halbleitertechnologie und deren Weiterverarbeitung zu elektronischen Bauelementen  
Verunreinigungen nicht zu vermeiden sind, müssen die Siliziumscheiben an bestimmten Stellen des Herstellungsver-  
fahrens gründlich gereinigt werden. Beim Ohmi-Verfahren werden die Siliziumscheiben nacheinander in ortsfeste  
15 Bäder eingebracht, die jeweils aus Reinigungsflüssigkeiten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung gebildet  
sind. Zwischen dem Verweilen in den einzelnen Bädern und nach dem letzten Bad werden die Siliziumscheiben dem  
jeweiligen Bad entnommen und mit ultrareinem Wasser, z.B. DI-Wasser, gespült oder auch in ein ortsfestes Spülbad  
aus ultrareinem Wasser eingelegt. Als Reinigungsflüssigkeit für die einzelnen Bäder werden von Ohmi die folgenden  
15 Mischungen vorgeschlagen:

1.  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$
2.  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$
3.  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$

20 Für eine bestimmte Zeit nach der Herstellung der genannten Mischungen sind diese Mischungen als Reinigungs-  
flüssigkeiten zur Entfernung insbesondere metallischer und organischer Kontaminationen (Partikel auf der Oberfläche  
der Siliziumscheiben, aber auch kovalente Bindungen Si-CX<sub>n</sub>) geeignet. Bei Herstellung der genannten Mischungen  
entstehen insbesondere OH-Radikale, deren Konzentration in der Reinigungsflüssigkeit hauptsächlich für die Reini-  
gungswirkung verantwortlich ist.  
25

Bei der bekannten Ohmi-Reinigung ist eine Rekontamination der fertig gereinigten Siliziumscheiben durch Verunreinigungen der eingesetzten Chemikalien und beim Umsetzen zwischen den einzelnen Reinigungs- und Spülböden kaum zu vermeiden. Da die endgültig erzeugte Oberfläche hydrophob ist, wenn zuletzt mit der HF enthaltenden Mischung gereinigt wird, ergibt sich auch eine verhältnismäßig starke Partikelanziehung aus der Umgebungsluft an die Oberflächen der Siliziumscheiben. Auch hat man bei dem bekannten Verfahren keine Kontrolle über den autokatalytischen Zerfall von  $H_2O_2$  und die chemische Reaktivität der entstehenden OH-Radikale, die an der Si-Oberfläche angesetzt werden.

Darüber hinaus ist aus dem Artikel "An HF-O<sub>3</sub> Aqueous Solution for Silicon Wafer Cleaning" von Fukazawa et al., enthalten in dem Tagungsband "Proceedings of the Second International Symposium on Ultra-Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS '94), Seiten 267 bis 270, veröffentlicht von Uitgeverij Acco, Leuven, Belgien, ISBN 90-334-3262-5, ein Verfahren zum Reinigen von Siliziumscheiben beschrieben, bei welchem diese in ein Bad eingebracht werden, das als Bestandteile Ozon (O<sub>3</sub>), deionisiertes Wasser und HF aufweist. In der genannten Veröffentlichung wird vorgeschlagen, 2ppm bis 10ppm (parts per million bzw. Milligramm pro Liter) O<sub>3</sub> in deionisiertes Wasser einzuleiten und zu lösen. Es werden also O<sub>3</sub>-Lösungen in H<sub>2</sub>O von 2ppm und 10ppm hergestellt. Diese werden mit Fluor-Wasserstoff (HF) vermischt und ergeben nach dem Mischen eine 0,5 %ige HF-Lösung (Anm.: Diese Prozentangabe steht für Gewichtsprozent, also %gew) bezogen auf g/l für Flüssigkeiten oder mg/l für Gase). Nach dem Herstellen dieser 0,5 %igen HF-Lösung werden die zu reinigenden Siliziumscheiben in diese Reinigungsflüssigkeit bei Zimmertemperatur für 3 Minuten eingebracht.

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die zu reinigenden Siliziumscheiben in einem Reinigungsbecken verbleiben können und nicht in andere Reinigungsbecken umgesetzt werden müssen, wodurch die Siliziumscheiben wieder verunreinigt werden könnten. Problematisch bei diesem bekannten Verfahren ist jedoch die geringe Löslichkeit von  $O_3$  in Wasser. Darüber hinaus hat sich herausgestellt, daß die Konzentration von  $O_3$  während der dreiminütigen Behandlungszeit, bedingt durch die Reaktion mit der Oberfläche der Siliziumscheibe, sinkt. Dieses Sinken der Konzentration  $O_3$  wird darüber hinaus noch durch den Zerfall von  $O_3$  und Rekombination zu  $O_2$  beschleunigt. Damit nimmt aber die Reinigungseffektivität ab.

50 nigt. Damit nimmt aber die Reinigungseffektivitt ab.  
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das zuletzt genannte Reinigungsverfahren weiter zu verbessern und  
eine Verrichtung zur Durchführung desselben bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß beim Verfahren durch die Merkmale des Anspruchs 1 und bei der Vorrichtung durch die Merkmale des Anspruchs 15 gelöst.

55 Das erfundungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Siliziumscheiben beruht darauf, die Siliziumscheiben in ein Bad einzubringen, das als Reinigungslösung aus einer mit einem  $O_3$ -Gasstrom durchströmten wässrigen HF-Lösung besteht, wobei die HF-Konzentration 0,1 bis 50 %ig ist und  $10^{-6}$  bis 10 % eines T nsides zugegeben werden.

Im Gegensatz zum Stand der Technik wird also  $O_3$  nicht in deionisiertes, also voll entsalztes Wasser eingeleitet und gelöst, sondern direkt in eine wässrige HF-Lösung eingeleitet. Hierbei wird der Vorteil ausgenutzt, daß die Löslichkeit

keit von Ozon in HF größer ist als in Wasser. Das Einbringen von Ozon erfolgt in eine zirkulierende HF-Lösung, wobei Ozon vorteilhafterweise in die Saugleitung einer Kreiselpumpe eingebracht wird, die für eine Feinverteilung der Gasbläschen und somit für eine optimale Ozonlöslichkeit sorgt. Durch die erfindungsgemäße Zugabe eines oder mehrerer Tenside wird dieser Effekt enorm erhöht.

5 Durch die erfindungsgemäße Zugabe eines Tensides oder Tensiden zur Reinigungsflüssigkeit und dessen Bewegung werden zusätzlich zu den Metallen Partikel von der Oberfläche der zu reinigenden Siliziumscheibe abgelöst und ausgetragen.

Es ist vorgesehen, daß während der Behandlungszeit das Verhältnis O<sub>3</sub>:HF variiert wird (vergrößert oder verkleinert). Es ist jedoch auch möglich, durch kontinuierliches Zuführen von O<sub>3</sub> dieses Verhältnis konstant zu halten. Gegen Ende der Behandlungszeit ist es zweckmäßig, deionisiertes Wasser zuzuleiten und den Überlauf zu verwerfen. Dadurch wird der Spülprozeß eingeleitet, der bei einer HF-Konzentration von 0,0 abgeschlossen ist. Hierdurch kann die chemische Behandlung der zu reinigenden Siliziumscheiben und der Spülprozeß in einem Becken durchgeführt werden, ohne daß die frisch gereinigte Oberfläche der Siliziumscheibe durch einen Handlungsakt, also Umsetzen in einen Spülbad, zwischenzeitlich der Atmosphäre ausgesetzt ist. Leitet man nun erneut bei dem Stand HF = 0,0 %ig Ozon durch jetzt reines deionisiertes Wasser, so werden die Siliziumscheiben hydrophilisiert und können letztlich aus einem Bad mit HF-Behandlung, das die Siliziumscheiben hydrophob macht, hydrophil entnommen werden. Dieses Einleiten von O<sub>3</sub> führt außerdem zu einem Abbau von Tensidresten bis zur völligen Freiheit von Organikas.

Die gegenüber einer Lösung in H<sub>2</sub>O erhöhte Löslichkeit von Ozon in wässriger Flußsäure führt zu einer Erhöhung der OH-Radikalkonzentration, die in dem Fachmann geläufiger Weise über die Zeit konstant eingestellt werden kann. Auch gegenüber anderen bekannten Reinigungsmischungen dieser Art, z.B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH (bzw. TMAH) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie NH<sub>4</sub>OH + O<sub>3</sub>, HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie HCl + O<sub>3</sub> wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine erhöhte Partikelreduzierung beobachtet. Der Hauptvorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der sogenannten "Eintopfreaktion", die ohne Umsetzung von Bad zu Bad und dadurch Möglichkeit zur Rekontamination zu einer optimalen und im Vergleich zum Stand der Technik schnelleren Entfernung von metallischen und organischen Kontaminationen auf der Oberfläche und unmittelbar unter der Oberfläche (subsurface contamination) der Siliziumscheiben führt. Auch die erforderlichen Versorgungs- und Entsorgungsvorgänge sind weniger aufwendig. Insbesondere ergibt sich auch eine erhebliche Platzersparnis durch die Reinigung in nur einem Bad.

30 Die Unteransprüche 2 bis 14 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens. So bezieht sich Anspruch 2 auf einen bevorzugten Bereich der angewendeten HF-Konzentration und der Anspruch 3 auf die Zugabe einer vorteilhaften Menge eines Tensids zur Reinigungsflüssigkeit, was zu einer optimalen Gasverteilung im Bad führt und somit die Löslichkeit, d. h. die aktive Ozonmenge pro Volumeneinheit erhöht und die Reaktivität des Ozons verbessert.

35 Eine weitere Verbesserung der Wirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens läßt sich durch eine Erwärmung gemäß den Ansprüchen 4 und 5 erzielen.

Auch durch das Umströmen der Siliziumscheiben durch die Reinigungsflüssigkeit gemäß Anspruch 6 läßt sich das Verfahren verbessern, wobei die Ansprüche 7 und 8 bevorzugte Bereiche für die Strömungsgeschwindigkeit angeben.

40 Sehr zweckmäßig ist auch eine Ausgestaltung des Verfahrens, bei der das Konzentrationsverhältnis von O<sub>3</sub> : HF so gesteuert wird, daß sich für den jeweiligen Anwendungsfall die optimale Reinigungswirkung ergibt. Durch die Kontrolle der Ozonerzeugung im Ozongenerator (Einstellgrößen: Spannung, Vordruck, O<sub>2</sub>-Strom) kann nämlich die Ozonkonzentration im O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Strom definiert eingestellt werden, was schließlich im Reinigungsbad durch den Abbau von O<sub>3</sub> zu definierten OH-Radikalkonzentrationen führt, wenn die Anteile konkurrierender Radikalreaktionen (z. B. Rekombination) experimentell ermittelt worden und als Erfahrungswert in die Bilanz eingebracht sind. Die Radikalkonzentration, die letztlich aktiv am Reinigungsgeschehen teilnimmt, ist somit über die Einstellgrößen (am Ozongenerator) und deren Messung und Kontrolle definiert zu verändern (vergrößern und verkleinern), aber auch konstant zu halten. Theoretisch kann folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$[\cdot \text{OH}] = 2 \beta [\text{O}_3], \beta \leq 1$$

50 mit  $\beta = 1 - \sum_{i=1}^n \alpha_i, \alpha_i \leq 1$

wobei  $\alpha_i$  die Anteilsfaktoren der Radikalreaktionen sind, die keine chemische Beziehung mit der Si-Oberfläche eingehen.  $\sum \alpha_i$  muß experimentell ermittelt werden und ist systemspezifisch, dann aber konstant. Besonders vorteilhaft ist ein Ansteigen des Konzentrationsverhältnisses von O<sub>3</sub> : HF gemäß Anspruch 9 gegen Ende des Reinigungsverfahrens, da hierdurch eine Reaktion von HF mit SiO<sub>2</sub> im wesentlichen beendet wird, so daß die gereinigten Siliziumscheiben mit im wesentlichen hydrophilen Oberflächen entnommen werden können. Auch hierdurch wird eine Rekontamination mit Partikeln noch weiter verringert.

Es ist auch möglich, gemäß Anspruch 11 das Konzentrationsverhältnis  $O_3 : HF$  stufenweise zu vergrößern, wobei vorzugsweise zwischendurch und am Ende des Verfahrens ein Spülen mit ultrareinem Wasser erfolgt.

Während sich Anspruch 12 auf die Durchführung des gesamten Verfahrens in einer sogenannten "Eintopfreaktion" bezieht, betreffen die Ansprüche 13 und 14 besondere Ausführungsformen des Verfahrens, wobei insbesondere durch Anspruch 14 eine weitere Materialersparnis erzielt werden kann.

5 Nach den Ansprüchen 15 und 16 kann das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren besonders zweckmäßig in einem einzigen Behälter durchgeführt werden, der Einrichtungen zur gleichmäßigen Verteilung der eingeleiteten Reinigungsflüssigkeit aufweist.

Eine Möglichkeit zum Rezirkulieren (und ggf. Zwischenreinigen) sowie Erwärmen der Reinigungsflüssigkeit ist

10 durch die Maßnahmen gemäß den Ansprüchen 17 und 19 gegeben.

Anhand der beigefügten Figur wird nachfolgend ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung beschrieben, wobei die Figur ein schematisches Schaltbild der Vorrichtung wiedergibt.

15 In einen oben offenen Behälter 10, der z.B. eine Höhe von 35 cm, eine Breite von 30 cm und eine Tiefe von 30 cm besitzt und an allen Kanten und Ecken abgerundet sowie mit einem allseitigen, in nicht näher gezeigter Weise gewell-  
ten Überlaufrand 12 versehen ist, ist eine zu reinigende Siliziumscheibe 14 in nicht dargestellter Weise gehalten. Im Boden 16 des Behälters 10 ist eine Öffnung 18 zum Einleiten von Reinigungs- oder Spülflüssigkeit vorgesehen. Über der Öffnung 18 ist ein Prallschild 20 und über diesem ein den ganzen Querschnitt des Behälters 10 überdeckender Lochboden 22 zum Verteilen der durch die Öffnung 18 eintretenden Flüssigkeit angeordnet. Diese Flüssigkeit strömt daher im wesentlichen laminar nach oben um die zu reinigende Siliziumscheibe. In der Figur bezeichnet 24 eine Pro-  
20 zeßhorde, in der die Si-Scheiben (z. B. 25 an der Zahl) während der Behandlung gehalten werden; eine hordenfreie Halterung ("Carrierless") wird jedoch als vorteilhafter angesehen.

25 Durch eine Zuleitung 26 wird ultrareines Wasser zugeführt und entweder über ein Sperrventil 28 und eine Leitung 30 direkt der Öffnung 18 zugeführt oder über ein Sperrventil 32 und eine Leitung 34 sowie eine am Ende der Leitung 34 eingebaute Saugpumpe 36 ebenfalls der Öffnung 18 zugeführt. Über jeweils ein Sperrventil 38, 40 bzw. 42 sind wei-  
tere Leitungen 44, 46 und 48 an die Leitung 34 angeschlossen, wobei durch die Leitung 44 HF, durch die Leitung 46  
34 oder vorzugsweise ein Gemisch von  $O_2$  und  $O_3$  sowie durch die Leitung 48 ein Tensid, vorzugsweise ein Fluortensid, zugeführt werden. Über eine Verbindungsleitung 50 mit einem eingebauten Sperrventil 52 sowie über eine weitere Verbindungsleitung 54 mit eingebautem Sperrventil 56 ist die Leitung 34 mit der Leitung 30 verbunden. In die Leitung 34 ist zwischen den Anschlüssen der Leitung 44 und 46 ein Sperrventil 58 und zwischen die Leitungen 46 und 48 ein  
30 Sperrventil 60 eingebaut.

Der Behälter 10 ist von einem etwas höheren und weiteren Auffangbehälter 62 umgeben, in welchen über den Überlaufrand 12 des Behälters 10 ausströmende Reinigungsflüssigkeit oder Spülflüssigkeit (ultrareines Wasser) ein-  
40 fließt. Vom Boden des Auffangbehälters 62 führt eine ein Sperrventil 64 enthaltende Leitung 66 zu einem nicht gezeigten Ablauf und eine ein Sperrventil 68 enthaltende Leitung 70 in einen Vorlagebehälter 72 für aus dem Auffangbehälter 62 stammendes Reinigungsmittel. Der Boden 16 des Behälters 10 ist über eine weitere, ein Sperrventil 74 enthaltende Leitung 76 ebenfalls mit dem nicht gezeigten Ablauf und über eine davon abzweigende, ein Sperrventil 78 enthaltende Leitung 80 mit dem Vorlagebehälter 72 verbunden.

45 Vom Vorlagebehälter 72 geht ferner eine Leitung 82 aus, in die ein elektrischer Durchlauferhitzer 84 eingebaut ist, wobei das Ausströmende des Durchlauferhitzers über eine weitere Leitung 86 wiederum mit dem Vorlagebehälter 72 verbunden ist. In nicht näher gezeigter Weise kann im Vorlagebehälter 72 befindliches Reinigungsmittel durch die Leitungen 82, 86 sowie den Durchlauferhitzer 84 geleitet werden, um eine Erwärmung des Reinigungsmittels zu erzielen.

50 Sämtliche dargestellten Sperrventile können vorzugsweise elektrisch gesteuert werden, wodurch es möglich ist, durch einer für den Fachmann aus dem dargestellten Schaltplan ohne weiteres ersichtlichen Weise Reinigungsflüssig-  
45keit mit frei wählbaren Konzentrationsverhältnissen ihrer in ultrareines Wasser eingeleiteten Bestandteile oder aber ultrareines Wasser alleine in den Behälter 10 einzuleiten und die Flüssigkeiten entweder zum Ablauf oder im Fall von Reinigungsflüssigkeit in den Vorlagebehälter 72 zu leiten und wahlweise auch über eine weitere, den Vorlagebehälter 72 mit der Leitung 34 verbindende und ein Sperrventil 88 enthaltende Leitung 90 in den Behälter 10 zu rezirkulieren. Über die Leitung 80 kann auch der Inhalt des Vorlagebehälters 72 abgelassen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit im Behälter 10, der vorzugsweise aus PVDF besteht, wird durch Änderung der Leistung der Pumpe 36 eingestellt. Die in die Flüssigkeit über die Leitung 46 eingeleitete Ozonmenge kann an einem nicht dargestellten, an die Leitung 46 angeschlossenen Ozongenerator durch die an diesen angelegte Spannung und durch einen definierten Sauerstoffstrom vorgegeben werden. Durch Mengenmessung des durch die Leitung 46 einströmenden  $O_2/O_3$ -Gemischs in einer dem Fachmann geläufigen Weise kann man die Konzentration des Ozons in diesem Gasstrom ermitteln, der in die Saugleitung 34 der Pumpe 36 eingeleitet wird.

55 Da Ozon ( $O_3$ ) durch den Zerfall zu  $O_2$  und O-Radikalen viele sekundäre Radikalreaktionen auslöst, ist eine exakte direkte Messung des Ozongehalts und somit der Oxidationskraft im Behälter 10 nicht möglich. Nachfolgend wird jedoch ein Versuchsbeispiel für die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben, wobei die Reinigungsflüssigkeit über den Vorlagebehälter 72 r zirkuliert wird. Durch die nachfolgend angegebenen Reinigungsergebnisse können Rückschlüsse auf die relative Ozonkonzentration im Behälter 10 gezogen werden.

## EP 0 731 495 A2

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der die HF-Konzentration, die Behandlungszeit und die Menge an zugegebenem Tensid variiert wurden. Die Ergebnisse werden den Restmetallwerten nach einer konventionellen RCA-Reinigung gegenübergestellt. Werte für die Durchführung des Ohmi-Verfahrens liegen nicht vor.

Nachfolgend bezeichnen die Abkürzungen:

5 NWG = Nachweisgrenze,  
 E = Exponent zur Basis 10,  
 10 DI = deionisiert,  
 C<sub>HF</sub> = Konzentration von HF,  
 %ig = Gewichtsprozent bezogen auf g/l für Flüssigkeiten bzw. mg/l für Gase,  
 15 at = Atome.

### 1. Tabelle der Verfahrensparameter

		Versuchsnummer			
		1	2	3	4
	DI-Wasser (l)	49,569	45,690	45,690	45,690
25	HF (50%ig) (l)	0,431	4,310	4,310	4,310
	C <sub>HF</sub> (%ig)	0,5	5,0	5,0	5,0
	Tensid (ml)	0,0	0,0	0,0	0,2
30	O <sub>3</sub> -Erzeugung (g/h)	30	30	30	30
	O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> -Strom (l/h)	250	250	250	250
	O <sub>3</sub> -Konzentration (mg/l)	120	120	120	120
35	Umwälzung (l/min)	65	65	65	65
	Temperatur (°C)	22	22	22	22
	Behandlungszeit (min)	3	3	6	3

40

### 2. Ergebnisse: ((at/cm<sup>2</sup>);NWG: <1.0E+09)

		Versuch-Nr.				RCA-Reinigung	
		1	2	3	4	Ref1	Ref2
	Fe	2.7E+11	1.2E+10	1.1E+10	1.5E+09	<1.0E+09	<1.0E+09
45	Cu	3.1E+09	<1.0E+09	<1.0E+09	<1.0E+09	6.5E+09	1.0E+10
	Ni	5.7E+09	1.4E+09	<1.0E+09	<1.0E+09	5.6E+09	6.3E+09
50	Zn	3.9E+10	1.7E+10	4.4E+09	2.7E+09	<1.0E+09	4.0E+09
	Cr	4.1E+09	<1.0E+09	<1.0E+09	<1.0E+09	<1.0E+09	<1.0E+09

55

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß eine Änderung der Verfahrensparameter den Reinigungsvorgang beeinflußt. Eine Verlängerung der Behandlungszeit führt jeweils zu einer Metallreduzierung bis auf den Wert, der unter den jeweils gewählten Verfahrensparametern möglich ist. Eine Erhöhung der HF-Konzentration bei konstanter O<sub>3</sub>-Erzeugung ermöglicht eine Verkürzung der Behandlungszeit und führt zu einer Herabsetzung der erreichbaren Metallwerte. Indirekt kann dabei eine Erhöhung der aktiven Ozonkonzentration im Behälter 10 mitwirken, da mit steigender HF-Konzentration bei gleicher Ozonerzeugung mehr Ozon in der Reinigungsflüssigkeit gelöst wird. Der Zusatz von geringsten Mengen an Tensiden führt zu einer optimalen Gasverteilung im Behälter und fördert somit die Löslichkeit und die Reaktivität des Ozons. Es ist auch wahrscheinlich, daß eine Steigerung der Ozonerzeugung bei sonst konstanten Verfahrensbedingungen die Reinigungswirkung beschleunigt und erhöht.

10 Folgende Bereiche der Verfahrensparameter sind für die Durchführung des erfindungsgemäßigen Verfahrens optimal bzw. möglich:

**BEREICHE DER PROZESSPARAMETER:**

15

20

	optimaler Bereich	möglicher Bereich
HF-Konzentration	0,01 - 10 %ig	0,050,0 %ig
Tensid Menge	0,0001 - 0,01 %ig	0,000001 - 10,0 %ig
Ozonerzeugung	10 - 100 g/h	0,1 - 2000,0 g/h
O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> - Strom	30 - 300 l/h	1 - 1000 l/h
Temperatur	20-50 °C	1 - 99 °C
Umwälzung	10 - 150 l/min	0,1 - 1000 l/min

30

Wie eingangs erwähnt, gehört zum Reinigungsprozeß vorteilhafterweise auch ein Säurefreispülen am Ende der Behandlungszeit und ein Hydrophylieren der Si-Oberflächen mit O<sub>3</sub> in deionisiertem Wasser bei einer HF-Konzentration von 0,0. Deshalb ist in der obigen Tabelle auch dieser Wert aufgenommen.

35

**FIGURENLEGENDE**

- 8 Durchlauferhitzer
- 10 Behälter
- 12 Überlauftrand
- 14 Siliziumscheibe
- 16 Boden
- 18 Öffnung
- 20 Prallschild
- 22 Lochboden
- 24 Prozeßhorde
- 26 Zuleitung
- 28 Sperrventil
- 30 Leitung
- 32 Sperrventil
- 34 Saugleitung
- 36 Saugpumpe
- 38 Sperrventil
- 40 Sperrventil
- 42 Sperrventil
- 44 Leitung
- 46 Leitung
- 48 Leitung
- 50 Verbindungsleitung
- 52 Sperrventil

54	Verbindungsleitung
56	Sperrventil
58	Sperrventil
60	Sperrventil
5	62 Auffangbehälter
	64 Sperrventil
	66 Leitung
	68 Sperrventil
	70 Leitung
10	72 Vorlagebehälter
	74 Sperrventil
	76 Leitung
	78 Sperrventil
	80 Leitung
15	82 Leitung
	84 Durchlauferhitzer
	86 Leitung
	88 Sperrventil
	90 Leitung

20 **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Reinigen von Siliziumscheiben, bei welchem die Siliziumscheiben in ein Bad gebracht werden, das als Reinigungsflüssigkeit aus einer mit einem O<sub>3</sub>-Gasstrom (Ozon) durchströmten wässrigen HF-Lösung besteht, wobei die HF-Konzentration 0,01 bis 50 %ig ist und 10<sup>-6</sup> bis 10 % eines Tensides zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsflüssigkeit 0,5 bis 10 %ig an HF ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reinigungsflüssigkeit 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-2</sup> % eines Tensids zugibt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reinigungsflüssigkeit eine Temperatur zwischen 1 und 99° C erteilt.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reinigungsflüssigkeit eine Temperatur zwischen 20 und 50°C erteilt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigungsflüssigkeit durch das Bad an den Siliziumscheiben vorbeiströmen läßt.
- 40 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigungsflüssigkeit durch ein Bad mit einem Volumen von etwa 30 l mit einer Geschwindigkeit von 0,1 - 1000 l/min durchströmen läßt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigungsflüssigkeit durch das Bad mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 150 l/min durchströmen läßt.
- 45 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Konzentrationen von O<sub>3</sub> : HF während der Reinigung vergrößert wird.
- 50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Konzentrationen O<sub>3</sub>:HF während der Reinigung variiert wird.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nacheinander mehrere von Spülvorgängen mit ultrareinem Wasser unterbrochene und abgeschlossene Reinigungen durchgeführt werden, wobei in der Reinigungsflüssigkeit jeder nachfolgenden Reinigung die Konzentration von O<sub>3</sub> : HF größer ist als bei der vorangehenden Reinigung.
- 55 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Reinigungsvor-  
gang in einem einzigen Behälter durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigungsflüssigkeit laminar an den Siliziumscheiben vorbeiströmen läßt.

5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigungsflüssigkeit nach dem Durchströmen des Bades rezirkuliert.

10 15. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, mit einem Behälter zur Aufnahme von Siliziumscheiben und eines Bades von Reinigungsflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß der Boden (16) des Behälters (10) mindestens eine Öffnung (18) zur Einleitung der Reinigungsflüssigkeit enthält, daß im Abstand oberhalb der Öffnung (18) ein den Querschnitt des Behälters (10) überdeckender Lochboden (22) zur Verteilung der Reinigungsflüssigkeit angeordnet ist und daß Einrichtungen zur Zuführung der Reinigungsflüssigkeit zu der Öffnung (18) vorgesehen sind.

15 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb der Öffnung (18) des Behälters (10) ein Prallschild (20) zur Verteilung der durch die Öffnung (18) eingeleiteten Flüssigkeit angeordnet ist.

20 17. Vorrichtung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß für die den oberen Rand (12) des Behälters (10) verlassende Flüssigkeit eine Überlaufsammeleinrichtung (62) vorgesehen ist, die über eine Rückleitung (70) mit einem Vorlagebehälter (72) verbunden ist.

25 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß am Vorlagebehälter (72) eine Heizeinrichtung (84) für die Reinigungsflüssigkeit vorgesehen ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die zirkulierte Behandlungsflüssigkeit über ein Filter geleitet wird, um von der Si-Oberfläche bereits abgelöste Partikel aus dem System auszuschleusen.

20 20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der obere Rand (12) des Behälters (10) gewellt ausgeführt ist, so daß die Flüssigkeit rundum gleichmäßig überläuft.

30

35

40

45

50

55

